

English Translation of Japanese Laid-Open Patent No.11-31587

[Publication Number] 11-31587

[Publication Date] February 2, 1999

[Application Serial Number] 9-183660

[Application Date] July 9, 1997

[Applicant]

[Name] Futaba Electronic Industry Co., Ltd.

[Inventor]

[Address] 629 Oshiba, Mobara, Chiba  
c/o Futaba Electronic Industry Co., Ltd.

[Name] Kazuo MIYAUTI

[Inventor]

[Address] 629 Oshiba, Mobara, Chiba  
c/o Futaba Electronic Industry Co., Ltd.

[Name] Tatsuo HUKUDA

[Attorney or Agent] Attorney Norimitsu NISHIMURA

[Name of Document] Specification

[Title of the Invention]

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND  
MANUFACTURING METHOD THEREOF

[Scope of Claim]

[Claim1]

An organic electroluminescent element characterized in that a diamond-like carbon film is formed between the organic layer and the hole-injection electrode, in an organic electroluminescent element including an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode.

[Claim2]

An organic electroluminescent element described in claim 1 characterized in that the diamond-like carbon film is formed by CVD method.

[Claim3]

An organic electroluminescent element described in claim 1, characterized in that B is doped into the diamond-like carbon film.

[Claim4]

An organic electroluminescent element described in claim 1, characterized in that N is doped into the diamond-like carbon film.

[Claim5]

An organic electroluminescent element described in claim 1, characterized in that the thickness of the diamond-like carbon film is from 25 angstrom to 200 angstrom.

[Claim6]

An organic electroluminescent element described in claim 1, characterized in that the hole-injection electrode is an ITO film.

[Claim7]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element, in a manufacturing method of an organic electroluminescent element having an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode, characterized in that a diamond-like carbon film is formed between the organic layer and the hole-injection electrode by CVD method using hydrocarbon-based gas as material.

[Claim8]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 7, characterized in that B is doped when the diamond-like carbon film is formed by CVD method.

[Claim9]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 7, characterized in that N is doped when the diamond-like carbon film is formed by CVD method.

[Claim10]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 7, characterized in that the diamond-like carbon film is formed to be from 25 angstrom to 200 angstrom in thickness.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention pertains]

The present invention relates to an organic electroluminescent element (hereinafter referred to also as an organic EL element) having an organic light-emitting layer. Especially the present invention relates to an organic EL element and its manufacturing method which realize practical high luminance and sufficient durability by resolving a defect of an organic layer presumed to be caused by a chemically unstable hole-injection electrode.

[0002]

[Prior Art]

An organic EL element is a display element having a structure in which a thin film including a fluorescent organic compound is sandwiched between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode, and generating excitons by injecting electrons and holes to recombine, and using the light (fluorescence, phosphorescence) emitted when the excitons are deactivated, for display.

[0003]

Fig.3 shows one of the basic structures of the organic EL element. In this organic EL element, an ITO (Indium Tin Oxide) as a hole-injection electrode 101 on a glass substrate 100, a triphenylamine derivative (Diamine) as a hole-transporting layer 102, tris (8-quinoline-light) aluminum (III) ( $\text{Alq}_3$ ) as an organic light-emitting layer 103, and an alloy of magnesium and silver as an electron-injection electrode 104 are used. The thickness of each organic layer is about 50nm. The film of each layer is formed by vacuum deposition. In the organic EL element, when a direct current voltage is applied at 10 V, using the electron-injection electrode as a negative electrode, using the hole-injection electrode as a positive electrode, green light at about  $1000\text{cd/m}^2$  is emitted.

[0004]

[Problem to be solved by the Invention]

Sufficient luminance is not obtained by the conventional organic EL element. Additionally, the luminance half-reduction period of this organic EL element is short and there is a problem about its durability.

[0005]

It is an object of the present invention to provide an organic EL element having practical high luminance and sufficient durability, and materials for the organic EL element realizing as above.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

An organic electroluminescent element described in claim 1 is characterized in that a diamond-like carbon film is formed between the electron-injection electrode and the hole-injection electrode, in an organic electroluminescent element having an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode.

[0007]

An organic electroluminescent element described in claim 2 is characterized in that the diamond-like carbon film is a diamond-like carbon film formed by CVD method, in the organic electroluminescent element described in claim 1.

[0008]

An organic electroluminescent element described in claim 3 is characterized in that B is doped into the diamond-like carbon film, in the organic electroluminescent element described in claim 1.

[0009]

An organic electroluminescent element described in claim 4 is characterized in that N is doped into the diamond-like carbon film, in the organic electroluminescent element described in claim 1.

[0010]

An organic electroluminescent element described in claim 5 is characterized in that the thickness of the diamond-like carbon film is from 25 angstrom to 200 angstrom, in the organic electroluminescent element described in claim 1.

[0011]

An organic electroluminescent element described in claim 6 is characterized in that the hole-injection electrode is an ITO film, in the organic electroluminescent element described in claim 1.

[0012]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 7 is characterized in that a diamond-like carbon film is formed between the organic layer and the hole-injection electrode by CVD method using hydrocarbon-based gas as material, in a manufacturing method of an organic electroluminescent element having an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode.

[0013]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 8 is characterized in that B is doped when the diamond-like carbon film is formed by CVD method, in the manufacturing method of the organic electroluminescent element described in claim 7.

[0014]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 9, in the manufacturing method of the organic electroluminescent element described in claim 7, is characterized in that N is doped when the diamond-like carbon film is formed by CVD method.

[0015]

A manufacturing method of an organic electroluminescent element described in claim 10 is characterized in that the diamond-like carbon film is formed to be from 25 angstrom to 200 angstrom in thickness, in the manufacturing method of the organic

electroluminescent element described in claim 7.

[0016]

[Embodiment Modes of the Invention]

The inventors of the present invention considered the cause of insufficient luminance and durability in the conventional organic EL as follow. In the organic EL element, ITO that is chemically unstable in the surface and releases oxygen easily is used as a hole-injection electrode. Therefore, chemical reaction is caused in the surface of the ITO contacting an organic layer such as a hole-transporting layer, and the function of the organic layer may have problem.

[0017]

It is thought that a metal thin film or the like is used instead of ITO as a hole-injection electrode, if ITO has such a problem. However, the hole-injection electrode is required to be transparent, because the organic EL has a structure in which a light from a light-emitting layer is observed through the hole-injection electrode and a glass substrate. Since metal films are generally chromatic, they change the luminous colors to be observed when used for an organic EL element, which is undesirable.

[0018]

The inventor and the like have an idea that ITO is used as a hole-injection electrode and an intercept film is provided between ITO and an organic layer to prevent the problem in functions of the organic layer. The intercept film is required to be strong in change such as it is chemically stability, easily manufactured and unlikely to become an obstacle for light emitting.

[0019]

The inventors of the present invention researched hard on an intercept film and its manufacturing method that meet the requirements. In consequence, it was recognized that diamond-like carbon is the most suitable.

[0020]

Fig.1 shows an organic EL element 10 in the embodiment modes of the present invention. The organic EL element 10 is characterized in that a diamond-like carbon film is formed between the organic layer and the hole-injection electrode, in an organic electroluminescent element including an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode.

[0021]

In this organic EL element 10, ITO (Indium Tin Oxide) is formed as a hole-injection electrode 2 on a glass substrate 1. A diamond-like carbon (DLC) film 3 is formed on the hole-injection electrode 2 and thereon a layer of N, N'-diphenyl-N,

N'-bis (3methylphenyl)-1, 1'-biphenyl 4, 4'-diamine (TPD) is formed as a hole-transporting layer 4. A tris (8-quinoline-light) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) is formed on the hole-transporting layer 4 as a light-emitting layer 5. A layer of Al: Li alloy is formed on the light-emitting layer 5 as an electron-injection electrode 6.

[0022]

Methods for forming a DLC film include a hot-filament CVD method, a microwave plasma CVD method, a combustion flame method, a plasma CVD method by discharging of RF or direct current, or a plasma CVD method by using an effective magnetic field.

[0023]

CVD is abbreviation of Chemical Vapor Deposition and its meaning is as follows. CVD is a method in which gas including a constituent element to compose an objective film material is supplied to a reaction chamber as a raw material and the objective material is deposited as a film by a reaction in gas phase or a chemical reaction at a surface of a substrate. When the raw material is supplied to the reaction chamber, a gas-like compound is supplied as it is and liquid or a fixing compound with comparatively high vapor pressure are gasified to be supplied.

[0024]

As described above, CVD is performed by several methods. A method is selected according to a type of material used, ambient pressure in reaction process, a measure for promotion of reaction and the like.

[0025]

For example, it is described about a raw material as follow. An organic solvent having CH group such as CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>) CO, benzene, and toluene are used for a hot-filament CVD method. And generally CO, methane, and the like are diluted with a great deal of H<sub>2</sub> to use in a microwave plasma CVD method.

[0026]

Fig.2 is a diagrammatic illustration showing a case of a structure of an apparatus for forming diamond-like carbon film (DLC film) by hot-filament CVD method. Inside of a vacuum chamber 11, a cathode 12, an anode 13, and a substrate 14 on which a DLC film is formed (in this embodiment, the substrate 1 on which a hole-injection electrode 2 is formed) are set. Raw material gas is supplied into the vacuum chamber 11 through a gas feed port 15. Reference number 16 is an exhaust port which is openable and closable.

[0027]

A voltage is applied between the cathode 12 and the anode 13 in the film

formation apparatus. Thermo electrons are released from the cathode 12 in which temperature is raised enough by resistance heating to the anode 13. Part of hydrocarbon-based gas put into the vacuum chamber 11 as orifice gas is ionized by thermo electrons released from the cathode 12 to form a plasma state. Ionized hydrocarbon molecules are accelerated the move toward the substrate 14 by a voltage applied to the substrate 14. A physical evaporated film is formed on the substrate 14 by the ion which reached the substrate 14 and collided.

[0028]

[Embodiment]

Embodiments of manufacturing the organic EL element 10 are concretely described with reference to fig.1 and table 1.

(1) Embodiment 1

ITO is deposited with a thickness of  $0.1 \mu\text{m}$  on the surface of the substrate 1 to form a hole-injection electrode 2. The substrate is cleaned and then a DLC film 3 is formed on the hole-injection electrode 2. The film formation method is the CVD method as described above. Films of four types, where each thickness of the four DLC films 3 is 25 angstrom, 50 angstrom, 100 angstrom and 200 angstrom, are formed. And a substrate having the hole-injection electrode 2 of ITO without the DLC film 3 is prepared for comparison is also used. Organic EL elements are manufactured by using the above substrates 1 to compare the performance.

[0029]

The substrate 1 is set in a resistance heating vacuum evaporating apparatus, a degree of vacuum is reduced under  $5 \times 10^{-4}$  Pa. And then N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (TPD) is evaporated with about 400 angstrom in thickness at a deposition rate of about 3 angstrom/s to form a hole-transporting layer 4.

[0030]

Subsequently tris (8-quinoline-light) aluminum (III) ( $\text{Alq}_3$ ) is evaporated with about 500 angstrom in thickness at a deposition rate of about 3 angstrom/s to form a light-emitting layer 5.

[0031]

One time the vacuum is canceled, and a mask of a thin film pattern is changed, and then the substrates is set in the apparatus again.  $\text{Al:Li}$  of alloy is evaporated with about 1500 angstrom in thickness at a vacuum degree of under  $5 \times 10^{-4}$  Pa by a resistance heating deposition to form an electron-injection electrode 6.

[0032]

In the four types of organic EL elements of this embodiment as above and an organic EL element without a DLC film for comparison, a hole-injection electrode 2 is used for positive electrode, and an electron-injection electrode 6 is used for negative electrode, a direct current voltage is applied so as to perform a continuous drive test with the constant current drive at  $10 \text{ mA/cm}^2$ . A table 1 shows light-emitting luminance and luminance half-reduction period of each element.

[0033]

[Table 1]

A film thickness of a diamond-like carbon(Å)	light-emitting luminance (at $10 \text{ mA/cm}^2$ ) ( $\text{cd/m}^2$ )	luminance half-reduction period (h) at $10 \text{ mA/cm}^2$ continuous drive test
25	262	75
50	265	400
100	267	360
200	263	350
0 (conventional case)	212	17

[0034]

As the table 1 shows, an organic EL element having a DLC film shows around 25% higher value for light-emitting luminance of each element with the constant drive current at  $10 \text{ mA/cm}^2$ , in comparison with a conventional element which does not have a DLC film.

[0035]

As the table 1 shows, an organic EL element having a DLC film shows from 4 to 24 times larger value for luminance half-reduction period of each element with the continuous drive test at  $10 \text{ mA/cm}^2$ , in comparison with a conventional element which does not have a DLC film.

[0036]

The organic EL element having a DLC film of this embodiment shows better performance than the conventional element in luminance and lifetime. The reason is thought that the DLC film 3 which is chemically stable and unlikely to change is provided as a shielding film between the hole-injection electrode 2 of ITO whose surface is chemically unstable and the hole-transporting layer 4 of the organic layer bordering the hole-injection electrode 2, therefore the function of an organic layer such as the hole-transporting layer 4 is not inhibited by ITO of the hole-injection electrode 2.

[0037]

## (2) Embodiment 2

B (boron) is doped into the DLC film in forming the DLC film by a CVD



method, in order to control an electric resistance of the CLD film. In the same way as the embodiment 1 except for the foregoing, an organic EL element is manufactured. In the organic EL element of this embodiment, electrical conductivity of the DLC film increases and a drive voltage goes down. Therefore exothermic heat in the element is reduced, the life time becomes longer, and luminance half-reduction period is drastically improved.

[0038]

### (3) Embodiment 3

N (nitrogen) is doped into the DLC film in forming the DLC film by a CVD method, in order to control an electric resistance of the CLD film. In the same way as the embodiment 1 except for the foregoing, an organic EL element is manufactured. In the organic EL element of this embodiment, electrical conductivity of the DLC film increases and a drive voltage goes down. Therefore exothermic heat in the element is reduced, the life time becomes longer, and luminance half-reduction period is drastically improved.

[0039]

### [Effect of the Invention]

In an organic electroluminescent element having an organic layer between an electron-injection electrode and a hole-injection electrode, light-emitting luminance is high and luminance degradation in continuous drive is controlled by an organic electroluminescent element of the present invention in which a diamond-like carbon film is formed between an organic layer and a hole-injection electrode. Herewith, practical application of an organic electroluminescent element as a display is promoted.

### [Brief Description of the Drawings]

Fig.1 is a cross-section diagram showing a structure of an organic electroluminescent element, which is one example of embodiment modes of the invention.

Fig.2 is a diagrammatic illustration showing one type of a film formation apparatus of a diamond-like carbon film (DLC film) by a CVD method.

Fig.3 is a cross-section diagram showing a structure of a conventional organic EL element.

### [Description of the code]

Reference number 2 shows a hole-injection electrode.

Reference number 3 shows a diamond-like carbon film.

Reference number 4 shows a hole-transporting layer as an organic layer.

Reference number 6 shows an electron-injection electrode.

Reference number 10 shows an organic electroluminescent element (organic EL element)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31587

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H05B 33/22  
33/10

識別記号

F I  
H05B 33/22  
33/10

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-183660

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社  
千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 宮内 寿男

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(72) 発明者 福田 辰男

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

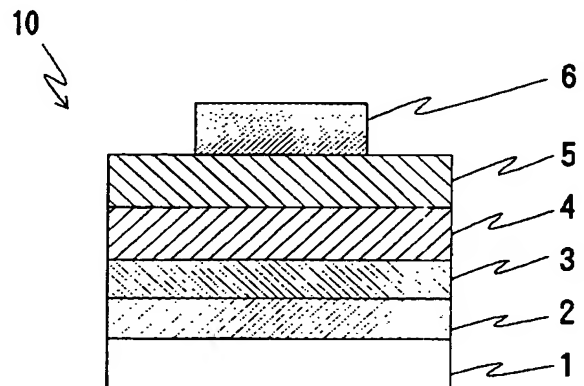
(74) 代理人 弁理士 西村 教光

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実用的な高い輝度と十分な耐久性を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】 この有機EL素子10は、ガラス製の基板1上に正孔注入電極2としてのITO(Indium Tin Oxide)が形成され、その上にはダイヤモンド状カーボン(Diamond Like Carbon、略してDLC)膜3が形成され、その上に正孔輸送層4としてTPDの層が形成され、その上に発光層5としてAlq<sub>3</sub>が形成され、その上に電子注入電極6としてAl:Li合金の層が形成されている。正孔注入電極2を陽極とし、電子注入電極6を陰極として直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup> 定電流駆動の連続駆動試験を行った。発光輝度・輝度半減期ともにDLC膜がある素子の方が内ものよりも良好な性能を示した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成されたダイヤモンド状カーボン膜であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記ダイヤモンド状カーボン膜にBがドーピングされている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記ダイヤモンド状カーボン膜にNがドーピングされている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記ダイヤモンド状カーボン膜の膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記正孔注入電極がITO膜である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記有機層と前記正孔注入電極の間に、炭化水素系ガスを原料としたCVD法によってダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項8】 前記ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Bをドーピングすることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項9】 前記ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Nをドーピングすることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項10】 前記ダイヤモンド状カーボン膜を膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲となるように形成することを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも呼ぶ）に関する。特に本発明は、化学的に不安定な正孔注入電極に起因すると考えられる有機層の不具合を解消して、実用的な高い輝度と十分な耐久性を実現した有機EL素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、電子注入電極と正孔注

入電極の間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して表示を行う表示素子である。

【0003】前記有機EL素子の基本構成の一つを図3に示した。この有機EL素子は、ガラス製の基板100上の正孔注入電極101にITO(Indium Tin Oxide)、正孔輸送層102としてトリフェニルアミン誘導体(Diamine)、有機発光層103としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)、電子注入電極104としてマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは50nm程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。この有機EL素子において、電子注入電極がマイナス、正孔注入電極をプラスとする10Vの直流電圧を加えると、1000cd/m<sup>2</sup>程度の緑色の発光が得られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述した従来の有機EL素子によれば、十分な輝度が得られなかった。また、この有機EL素子は輝度半減寿命が短く、耐久性の面でも問題があった。

【0005】本発明は、実用的な高い輝度と十分な耐久性を有する有機EL素子と、このような有機EL素子を実現する有機EL素子用材料を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴としている。

【0007】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成されたダイヤモンド状カーボン膜であることを特徴としている。

【0008】請求項3に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜にBがドーピングされていることを特徴としている。

【0009】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜にNがドーピングされていることを特徴としている。

【0010】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜の膜厚が25オングストロームから200オングスト

10

20

30

40

50

ルームの範囲であることを特徴としている。

【0011】請求項6に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入電極がITO膜であることを特徴としている。

【0012】請求項7に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記有機層と前記正孔注入電極の間に、炭化水素系ガスを原料としたCVD法によ

ってダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする。

【0013】請求項8に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Bをドーピングすることを特徴としている。

【0014】請求項9に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記

ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Nをドーピングすることを特徴としている。

【0015】請求項10に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記ダイヤモンド状カーボン膜を膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲となるように形成することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】前述した従来の有機ELにおいて、十分な輝度と耐久性得られなかった原因について、本発明者等は次のように考察した。即ち、前記有機EL素子においては正孔注入電極としてITOを使用していたが、このITOは表面が化学的に不安定で酸素を放出しやすい。このため、正孔輸送層等の有機層に接しているITOの表面において化学反応が生じ、有機層の機能に支障が生じるのではないかと考えられる。

【0017】ITOにそのような問題があるとすれば、正孔注入電極としてITOの代わりに金属薄膜等を使用することも考えられる。しかしながら、前記有機ELでは発光層からの光を正孔注入電極とガラス製の基板を通して観察する構造であるため、正孔注入電極は透明である必要がある。金属膜は一般に有色なので、有機EL素子に使用すると観察される発光色の色彩が変わってしまい、好ましくない。

【0018】そこで、本発明者等は、正孔注入電極としてはITOを用い、これと有機層との間に遮断膜を設けて有機層の機能に支障が生じるのを防止する着想を得た。このような遮断膜としては、化学的に安定している等変化に強く、製造しやすく、そして発光の障害になら

ないものが好ましい。

【0019】本願発明者等は、このような条件を満足する遮断膜とその製法について鋭意研究した。その結果、ダイヤモンド状カーボン膜が最も適しているとの認識を得たのである。

【0020】本発明の実施の形態に係る有機EL素子10を図1に示す。本例の有機EL素子10は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とするものである。

【0021】この有機EL素子10においては、ガラス製の基板1上に正孔注入電極2としてのITO(Indium Tin Oxide)が形成されている。正孔注入電極2の上には、ダイヤモンド状カーボン(Diamond Like Carbon、略してDLC)膜3が形成され、その上に正孔輸送層4としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン(TPD)の層が形成されている。正孔輸送層4の上には発光層5としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)が形成されている。発光層5の上には、電子注入電極6としてAl:Li合金の層が形成されている。

【0022】DLC膜の成膜方法は、熱フィラメントCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、燃焼炎法、RFや直流の放電あるいは有磁場のプラズマCVD法等がある。

【0023】CVDは、Chemical Vapor Depositionの略であり、目的とする膜材料を構成する成分元素を含む気体を原料として反応室に供給し、気相中での反応あるいは基板表面での化学反応により目的とした材料を膜として堆積させる方法である。反応室への原料の供給は、ガス状化合物の場合にはそのまま行い、蒸気圧の比較的高い液体や固定状化合物の場合は気化させて行う。

【0024】前述したように、CVD法には多くの種類があるが、これらは使用する原料の種類、反応過程の雰囲気圧、反応促進手段等に応じて選択される。

【0025】例えば、原料について述べれば、熱フィラメントCVD法の場合、CH<sub>4</sub>、OH、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO、ベンゼン、トルエン等、CH基を持つ有機溶媒が用いられる。また、マイクロ波プラズマCVD法の場合、CO、メタン等を大量のH<sub>2</sub>で希釈して用いるのが一般的である。

【0026】図2は、熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド状カーボン膜(DLC膜)の生成装置の一構成例を示す概略図である。真空槽11の内部には、カソード12、アノード13、DLC膜が形成される基板14(本例では正孔注入電極2が形成された基板1)が配置されている。真空槽11の内部にはガス導入口15を介して原料のガスが導入される。16は開閉可能な排気

口である。

【0027】前記生成装置において、カソード12とアノード13の間に電圧を印加する。抵抗加熱によって十分に昇温したカソード12からアノード13に向かって熱電子が放出される。真空槽11中に作動ガスとして導入されている炭化水素系ガスの一部が、カソード12から放出された熱電子によってイオン化されてプラズマ状態を形成する。イオン化された炭化水素分子は基板14に印加された電圧によって基板14の方向に加速される。基板14に到達して衝突した前記イオンは、基板14上に物理的蒸着膜を形成する。

【0028】

【実施例】前述した本例の有機EL素子10の製造の実施例を図1及び表1を参照して具体的に説明する。

(1) 第1実施例

基板1の表面に厚さ0.1 $\mu$ mでITOを被着し、正孔注入電極2を形成する。この基板1を洗浄した後、正孔注入電極2の上にDLC膜3を形成する。形成方法は前述したCVD法である。DLC膜3を、250 $\text{\AA}$ 、50 $\text{\AA}$ 、100 $\text{\AA}$ 、200 $\text{\AA}$ の各膜厚とした4種類の基板を作成する。また、比較のために、ITOの正孔注入電極2のみで、DLC膜3のない基板1も用意する。これらの基板1を用いて有機EL素子を作成し、その性能

を比較する。

【0029】前記基板1を抵抗加熱真空蒸着装置内にセットし、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度まで減圧した後、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン(TPD)を約30 $\text{\AA}/\text{s}$ の蒸着速度で約400 $\text{\AA}$ 蒸着し、正孔輸送層4を形成する。

【0030】続いて、トリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)を約30 $\text{\AA}/\text{s}$ の蒸着速度で約500 $\text{\AA}$ 蒸着し、発光層5を形成する。

【0031】一度真空を解除し、薄膜パターンのマスクを交換した後、再び装置内にセットし、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度でAl:Li合金を抵抗加熱蒸着により約1500 $\text{\AA}$ 蒸着し、電子注入電極6を形成した。

【0032】以上のようにして得られた4種類の本実施例の有機EL素子と、DLC膜のない比較例の有機EL素子において、正孔注入電極2の側を陽極とし、電子注入電極6の側を陰極として直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動の連続駆動試験を行った。各素子の発光輝度と、輝度半減期を表1に示す。

【0033】

【表1】

ダイヤモンドライクカーボン膜厚 ( $\text{\AA}$ )	発光輝度 (10mA/cm <sup>2</sup> 時) (cd/m <sup>2</sup> )	10mA/cm <sup>2</sup> 連続駆動試験 輝度半減期 (h)
25	262	75
50	265	400
100	267	360
200	263	350
0 (従来例)	212	17

【0034】表1から分かるように、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動における各素子の発光輝度は、従来例(DLC膜がないもの)に比べ、DLC膜を有する有機EL素子は約25%前後高い値を示した。

【0035】表1から分かるように、10mA/cm<sup>2</sup>連続駆動試験における各素子の輝度半減期は、従来例(DLC膜がないもの)に比べ、DLC膜を有する有機EL素子は約4倍から24倍の長さを示した。

【0036】このようにDLC膜を有する本実施例の有機EL素子は、輝度と寿命の点で従来よりも高い性能を示した。これは、表面が化学的に不安定なITOの正孔注入電極2と、これに隣接する有機層である正孔輸送層4との間に、化学的に安定で変化しにくいDLC膜3を遮蔽膜として設けたため、正孔輸送層4等の有機層の機能が正孔注入電極2のITOによって阻害されることがなくなったためと考えられる。

【0037】(2) 第2実施例

前記DLC膜の電気抵抗を制御するため、DLC膜をC

V法によって形成する際、DLC膜にB(ボロン)をドーピングする。これ以外は前述した第1実施例と同様の方法で有機EL素子を作製した。本実施例の有機EL素子によれば、DLC膜の導電性が高まり、駆動電圧が低くなるので、素子内の発熱が減少して寿命がさらに向上し、輝度半減期が大幅に改善された。

【0038】(3) 第3実施例

前記DLC膜の電気抵抗を制御するため、DLC膜をCVD法によって形成する際、DLC膜にN(窒素)をドーピングする。これ以外は前述した第1実施例と同様の方法で有機EL素子を作製した。本実施例の有機EL素子によれば、DLC膜の導電性が高まり、駆動電圧が低くなるので、素子内の発熱が減少して寿命がさらに向上し、輝度半減期が大幅に改善された。

【0039】

【発明の効果】電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層と正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボ

ン膜を形成した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、高い発光輝度が得られ、また連続駆動時における輝度劣化を抑えることができた。これによって、有機EL素子のディスプレイとしての実用化が促進される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態の一例である有機EL素子の構造を示す断面図である。

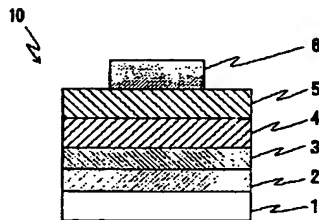
【図 2】 CVD法によるダイヤモンド状カーボン膜（DLC膜）の生成装置の一構成例を示す概略図である。 10

【図 3】 従来の有機EL素子の構造を示す断面図である。

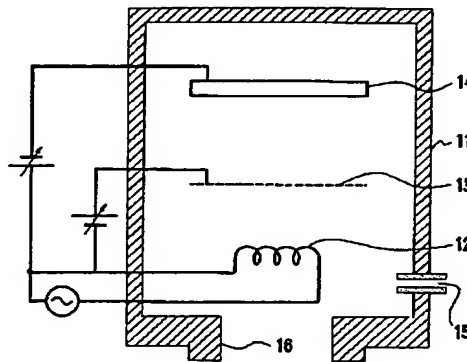
【符号の説明】

- 2 正孔注入電極
- 3 ダイヤモンド状カーボン膜
- 4 有機層としての正孔輸送層
- 6 電子注入電極
- 10 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）

【図 1】



【図 2】



【図 3】

